

No. 152-1

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01213918

SYNTHETIC SILICA AND RESIN COMPOSITION CONTAINING IT FOR SEALING ELECTRONIC PARTS

PUB. NO.: 58-151318 [JP 58151318 A]
PUBLISHED: September 08, 1983 (19830908)
INVENTOR(s): ITO KUNIO
HABATA KIICHI
SHIOBARA TOSHIO
ICHIKAWA KESAJI
KURIYAMA OSAMU
KODAMA IEHIRO
APPLICANT(s): SHIN ETSU CHEM CO LTD [000206] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 57-029882 [JP 8229882]
FILED: February 26, 1982 (19820226)
INTL CLASS: [3] C01B-033/18; C08L-101/00
JAPIO CLASS: 13.2 (INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds); 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components)
JAPIO KEYWORD: R124 (CHEMISTRY -- Epoxy Resins)
JOURNAL: Section: C, Section No. 197, Vol. 07, No. 268, Pg. 160, November 30, 1983 (19831130)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain synthetic silica almost free from radioactive substances and suitable for use as a filler for a resin composition for sealing electronic parts, by hydrolyzing a silicon compound purified by distillation to form polysiloxane and by heat treating the polysiloxane.

CONSTITUTION: A silane compound having a hydrolyzable group such as methyltrimethoxysilane is purified by distillation and hydrolzed to form polysiloxane. The polysiloxane is dried, oxidized under heating, and pulverized to about 0.5- 100.mu.m average particle size to obtain synthetic silica containing <=about 10ppb uranium and thorium. About 50-800pts.wt. said synthetic silica is blended with about 100pt.wt. synthetic resin such as epoxy resin or polyphenylene sulfide resin to form a resin composition for sealing highly integrated electronic parts such as LSI and VSLI.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-151318

⑮ Int. Cl.³
C 01 B 33/18
C 08 L 101/00

識別記号

庁内整理番号
7310-4G
6911-4J

⑬ 公開 昭和58年(1983)9月8日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ 合成シリカおよびこれを含有してなる電子部
品封止用樹脂組成物

⑯ 特 願 昭57-29882

⑰ 出 願 昭57(1982)2月26日

⑱ 発 明 者 伊藤邦雄
安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコン電
子材料技術研究所内

⑲ 発 明 者 幅田紀一
安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコン電
子材料技術研究所内

⑳ 発 明 者 塩原利夫
安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコン電
子材料技術研究所内

㉑ 発 明 者 市川今朝治
安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコン電
子材料技術研究所内

㉒ 出 願 人 信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6
番1号

㉓ 代 理 人 弁理士 山本亮一

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

合成シリカおよびこれを含有してなる電子部
品封止用樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 蒸留精製した加水分解し得る基を有するシラ
ン及びその誘導体であるポリシロキサン、(ポ
リ)シラザンを加水分解して得たポリシロキサ
ンを乾燥および/または加熱酸化してなる合成
シリカ
2. 乾燥および/または加熱酸化したのち、粉碎、
分散してその平均粒子径を0.5~100μmと
してなる特許請求の範囲第1項記載の合成シ
リカ
3. シランおよびトリウムの含有量が10ppb
以下である特許請求の範囲第1項記載の合成シ
リカ
4. 熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂100重量

部に、蒸留精製した加水分解し得る基を有する
シラン及びその誘導体であるポリシロキサン、

(ポリ)シラザンを加水分解して得たポリシロキサ
ンの乾燥および/または加熱酸化して得た合成シ
リカを50~800重量部添加してなることを
特徴とする電子部品封止用樹脂組成物

5. 熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂、シリコン樹
脂、エポキシ-シリコン樹脂またはポリイミ
ド樹脂である特許請求の範囲第4項記載の組成
物

6. 熱可塑性樹脂がポリフエニレンサルファイド
樹脂である特許請求の範囲第4項記載の組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明は合成シリカ、特に電子部品封止用樹
脂組成物の充填剤として好適とされる合成シリカ、
およびこれを含有してなる電子部品封止用樹脂組
成物に関するものである。

電子部品は一般にこれと其の外周環境から保護するためにセラミックパッケージまたは樹脂など^(材料)で封止されているが、この封止については価格および生産性の面から合成樹脂組成物によるものが汎用されている。この合成樹脂組成物は有機樹脂とシリカを主体とする無機質充填剤とから構成されているが、この組成物についてはこれができるだけ膨張係数が小さく、良気伝導性、低透湿性で機械的特性にもすぐれたものとし、しかも低コストのものとするということから、この無機質充填剤をその成形性の許す限りできるだけ多量に配合することが有利とされている。そして、これにはシリカ系充填剤が最も好ましいものとされ、ほとんどの樹脂封止材料にこれが利用されている。このシリカ系充填剤には結晶タイプおよび非結晶タイプのものがあり、これらは各々一長一短があり目的、用途に応じて使い分けられている。

他方、シリカ充填剤については、上記した多量

に含まれている。そのため、この対策として記憶素子の表面にあらかじめポリイミド樹脂、シリコン樹脂などを塗布してこの素子を α 線の照射から保護するという方法も提案されているが、この方法にはこれらの樹脂を記憶素子の表面に一定の厚さ、一定の面積に塗布することが難しく、これにはまた記憶素子とこれらの樹脂および前記した封止用樹脂組成物の膨張係数の差からトラブルが発生し易いという性能面での不安があり、さらにはこの樹脂塗布という工程の付加に伴う煩雑さもあつて、生産効率、経済性の面から有利なものではないとされている。

したがって、この記憶素子封止用樹脂組成物に使用するシリカ充填剤を現在市販されている各種の合成シリカ、例えば四塩化けい素を高温(1850~2000°F)で H_2 、 O_2 によつて火炎加水分解して作った乾式シリカ、水和けい酸ソーダを塩酸で中和するか、水和けい酸ソーダを酸

配合という見地から平均粒子径の比較的大きい、例えば平均粒子径が1~100 μm というシリカを使用するということから、これには天然の鉱石を精製することなく粉末^化したもの、あるいは天然の鉱石を水洗しフッ酸処理してから1000~1800℃で焼結または溶融したのも、粉碎して得られる石英粉が使用されている。

他方、この種の樹脂組成物で封止された記憶素子については、技術の進歩と共にその集積化が進み、現在はすでにLSI、VLSIと呼ばれる高集積化されたものになつてきているが、この高集積化電子部品を樹脂封止したものについてはこの樹脂組成物を構成するシリカ充填剤中に微量含まれているウラン、トリウムなどの放射性元素から放出される α 線によつて、この記憶素子が誤動作を起すという問題が生じ、これが近年開発された64ビットダイナミック MOS RAM の設計等にも大きな影響を与えているため、この解決が

で中和して得られる沈でんシリカ、アルコール共存下で中和して得られるシリカエロゲルなどを使用することも検討されたが、これらはいずれもその平均粒子径が μm オーダーの微粒子で比表面積(BET法)も50 m^2/g 以上であり、これはまたその内外表面に多数のシラノール基をもつものであるため、これは放射性元素を含まないように高純度化することができたとしても、これを有機樹脂に大量に充填することができず、したがって電子部品封止用樹脂組成物に利用することができないということが確認されている。

さらに水和けい酸ソーダを始発原料とするシリカにあつては残存するアルカリイオンを完全に除去することが不可能に近く上記したような目的には純度的にも不適當である。

即ち、電子部品封止用に好適とされる高充填可能な高純度シリカは現在のところ存在せず入手が不可能とされている。

本発明はこれらの不利を解決することのできる電子部品封止用樹脂組成物として使用することのできる合成シリカとこれを含有してなる電子部品封止用樹脂組成物に関するものであり、これは蒸留精製した加水分解し得る基を有するシラン及びその誘導体であるポリシロキサン、(ポリ)シラザンを加水分解して得たポリシロキサンを乾燥および/または加熱硬化してなる合成シリカに関する第1発明と、熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂100重量部にこの第1発明の合成シリカを50〜800重量部添加してなる電子部品封止用樹脂組成物に関する第2発明とよりなるものである。

これを説明すると、本発明者らは前記したα線の放出によるソフトエラーと呼ばれている記憶素子の誤動作対策について種々検討の結果、これについては原料として蒸留などの化学工学的手段で容易に、かつ十分に精製することのできる前述したような種類のけい素化合物を使用すればこれか

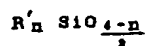
ら得られる合成シリカをウラン、トリウムなどの放射性元素をほとんど含まないものとすることができるという点に注目し、このけい素化合物からの合成シリカの製造についてさらに検討を重ね、これには蒸留精製したけい素化合物を加水分解してポリシロキサンとし、これを熱処理すればよいことを見出して本発明を完成させた。

本発明の第1発明の合成シリカを作るための出発材料とされるけい素化合物はその分子中に加水分解し得る基を有するシラン及びその誘導体であるポリシロキサン、(ポリ)シラザンであつて、この加水分解し得る基としてはハロゲン原子、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アセトキシ基などが代表例とされるがこれらに限定されるものではない。

このシランとしては例えば式 R_3SiX_{4-i} (ここにRは水素原子または一価炭化水素基、Xは加水分解性を有する原子もしくは基、iは0〜3)で

して使用することができる。

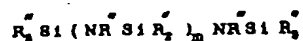
さらに該シランの誘導体であるポリシロキサンとしては、平均組成式



(ここにR'は水素原子、一価炭化水素基または加水分解し得る基、nは1.2〜2.3)で示されるものをあげることができ、このポリシロキサンについては骨格の構造、重合度等にとくに制限はなく、オイル状、ゴム状あるいはワニス状のいずれであつてもよい。

このようなポリシロキサンとしては例えば式 $(OH)_n SiO_{4-n}$ (ここにnは任意の数)で示され末端基がメトキシ基であるポリシロキサンをはじめとし種々のものを対象とすることができる。

また、(ポリ)シラザンは、式

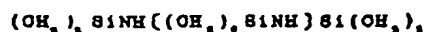
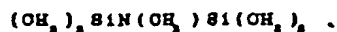


(ここにR'は水素原子、一価炭化水素基または

示されるものを挙げることができ、具体的にはテトラクロロシラン($SiCl_4$)、トリクロロシラン($HSiCl_3$)、ジクロロシラン(H_2SiCl_2)、メチルトリクロロシラン(CH_3SiCl_3)、ジメチルジクロロシラン($(CH_3)_2SiCl_2$)、トリメチルクロロシラン($(CH_3)_3SiCl$)、メチルジクロロシラン(CH_3HSiCl_2)、フェニルトリクロロシラン($C_6H_5SiCl_3$)、ジフェニルジクロロシラン($(C_6H_5)_2SiCl_2$)、フェニルジクロロシラン($C_6H_5HSiCl_2$)、テトラメトキシシラン($Si(OCH_3)_4$)、メチルトリメトキシシラン($CH_3Si(OCH_3)_3$)、ジメチルジメトキシシラン($(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$)、テトラエトキシシラン($Si(OO_2H_5)_4$)、フェニルトリメトキシシラン($C_6H_5Si(OCH_3)_3$)、ジメチルジエトキシシラン($(CH_3)_2Si(OO_2H_5)_2$)、ジフェニルジエトキシシラン($(C_6H_5)_2Si(OO_2H_5)_2$)などが例示され、これはその一種または二種以上の混合物と

加水分解し得る基。nは0または正の整数)で示され、分子中に加水分解し得る基を1個以上有するものであることが必須とされる。

このようなポリシロザンは従来公知の方法により合成することができ、具体的には



等をあげることができる。

前記したシランは通常の方法、例えば酸性水溶液またはアルカリ性水溶液中での加水分解によって Si-O-Si で示されるシロキサン構造体となり、このものは重合によりポリシロキサンとなるが、このものは粉砕および/または分散することによって各種の粒度分布をもつものとすることができる。この場合、粒度の大きなポリシロキサン粉末を得るには上記したシランを部分的に加水分解し、縮合させながら重合度を上げていく方法、

がオルガノポリシロキサンとなるので、これは加熱してその有機基を酸化切断して最終的には有機基を全く含まないシリカとすることが望ましいがこれはその加熱酸化を部分的に行なつて有機基を含んだものとしてもよい。このシランの内有用な出発原料の一つとされる OH_3SiO_4 は現在のシリコン工業において比較的利用度の乏しいものであり、その有効利用として好適である。該シランにおける OH は加水分解によって HO として回収され、生成したゲル状物は洗浄により OH 分が低減されるが、さらに数100℃以上の高温で長時間加熱分解してメチル基とともに容易に酸化除去される。

また、 OH_3SiO_4 をアルコキシル化し(例えば $\text{OH}_3\text{Si}(\text{OOR})_3$)、 OH 分を除去したのち加水分解してゲル化させ、洗浄後乾燥してもよく、この場合にはメチル基を残存させて疎水性合成シリカとして利用に供することも可能である。

あるいは微水性溶液の共存下で加水分解を行なわせればよいが、この方法は加水分解条件、例えば加水分解温度、加水分解に使用する水の酸性度または塩基度、攪拌の強さなどによつて変えることもできる。一般にこのポリシロキサンの粒度は加水分解温度の高いほど、また攪拌強度の大きいほど小さくなるが、本発明を実施する場合の加水分解温度としては-10℃以下では速度がおそく、100℃以上では沸点の低いけい素化合物を用いた場合に気相で加水分解するものがあつて得られるポリシロキサンの粒度が細かいものになるため、これは-10℃~100℃の範囲、好ましくは20~80℃の範囲とされる。

この加水分解によつて得られたポリシロキサンは乾燥および/または加熱酸化したのち粉砕または分級することによつて粉末状合成シリカとして取得されるが、このシランとして有機基をもつオルガノシランを使用した場合にはポリシロキサン

さらに、本発明においては、あらかじめ溶剤可溶性のポリシロキサン、(ポリ)シロザンを合成し、これを加水分解してゲル化させ、ついで前記と同様の方法により乾燥、加熱酸化することによつても合成シリカを取得することができる。

このようにして得られる合成シリカはその原料が蒸留によつて充分精製されているので、このシラン、トリウムなどの放射性元素の含有量が10ppb以下、特にばね線程度にまで低下されており、これはまたこれを充填剤として作成した樹脂組成物の耐湿性の劣下、アルミニウム腐食性の原因となるアルカリ金属イオン、例えばNa、Kなどの含有量がきわめて低く、これは特に前記した電子部品封止用樹脂組成物を構成する充填剤として好適とされる。

前記した方法においてはその条件を適宜選択することにより全く粉砕することがなくそのまま封止用樹脂組成物に応用することができる粒度を有

するものができ、したがって粉砕工程を必要とする場合の工程中にシリカが汚染されたり、純度的にも必ずしも有利でないというような不利は何らない。

なお、この用途に使用する場合、この合成シリカの平均粒径はそれが0.5 μ m以下ではこの樹脂組成物の流動性、成形性がわるくなり、100 μ m以上では成形時における成形機のゲートづまりなどが生じるおそれがあるので、これは0.5~100 μ mの範囲とすることがよい。

本発明における第2発明としての電子部品封止用樹脂組成物は、この合成シリカを熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂に配合することによつて得られるが、この樹脂としては従来電子部品封止用として使用されているものでよく、これには例えばエポキシ樹脂、シリコン樹脂、エポキシ-シリコン樹脂、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂などの熱可塑性

樹脂があげられる。

このシリコン樹脂は例えば式 R_3SiX 、(ここにR、Xは前記に同じ、T単位構成成分と式 R_3SiX_2 (R、Xは前記に同じ、D単位構成成分)で示されるオルガノシランを主体とするシラン混合物をトルエン、キシレン、アルコールあるいはアセトン等の有機溶剤との共存下で共加水分解するという常法によつて合成することができる。もちろん必要に応じてTあるいはD構造を有するものであつても例えば $(CH_3)_3SiO_2$ 、 $O_2H_2SiO_2$ とか $(O_2H)_2SiO_2$ 、 $(OH)_2SiO_2$ 、 $CH_3 \cdot O_2H_2SiO_2$ 等のように2種以上のシランを併用することもあり得る。一般に本発明においてはT単位が70%以上で官能基($\geq Si-OH$)の多い樹脂が好適である。

また、このシリコン樹脂には、可機性付与剤として、 $+T_xD_y+$ で示されるT単位ブロックとD単位ブロックとからなるマルチブロックポリマ

ーが添加される場合もある。

該シリコン樹脂の硬化は例えば特公昭43-3020号に開示されているように鉛化合物によるシラノール基の縮合反応を利用したり、あるいは前記した樹脂中の有機基の一部にビニル基等の不飽和基と水素原子を導入し、 Pt 、 Pd 化合物等の付加反応触媒を使用し付加反応を利用する方法等により行なわれ、さらにシリコン樹脂とエポキシ樹脂の混合樹脂にあつては、特開昭51-118728号に開示されているような Al 触媒によつて硬化を行なう方法も採用可能である。

また、このエポキシ樹脂はその1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するものが使用され、これにはエピクロロヒドリンとビスフェノールAや各種のノボラック樹脂から合成されるもの、脂環式エポキシ樹脂、さらには Cl 、 Br などのハロゲン原子を導入したエポキシ樹脂などが例示される。また、この樹脂の硬化剤としてはジアミノジ

フェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホキシ、メタフェニレンジアミン等に代表されるアミン系硬化剤、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸などの酸無水物系硬化剤、あるいはフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂などのように1分子中に2個以上の水酸基をもつノボラック系硬化剤などのいずれも使うことができるが、これにはイミダゾールやその誘導体、3級アミンの誘導体、ホスフィン系誘導体などの硬化促進剤を添加してもよい。

さらに、このポリイミド樹脂としては従来から電子部品の封止用に使用されているものを用いることができる。

なお、この熱可塑性樹脂としてのポリフェニレンサルファイド樹脂は例えばアーククロロベンゼンとN-メチルピロリドンとの反応によつて得られるベンゼン環を硫黄原子で連結した、熱可塑性

樹脂としては最高の耐熱性をもつものであり、このものは低透湿性、耐腐品性、難燃性という特性をもち、すぐれた寸法安定性をもっているので前記したシリコン樹脂、エポキシ樹脂と同様に電子部品封止用として有用とされるものである。

なお、上記したこれらの樹脂はそれを本発明の組成物として使用する場合、この組成物が特に α 線の放出を防止するというものでなければならぬということから、この原因となるような不純物をできるだけ除去しておくことがよく、したがってこれらはあらかじめ未反応単量体や加水分解性のハロゲン、さらにはNa、Kなどのイオン性不純物が一定限界以内となるように精製したものとすることがよい。

本発明の電子部品封止用樹脂組成物は上記した有機樹脂と前記した合成シリカを配合することによつて得られるが、この配合は従来公知の熱ロール、ニーダー、スクリュータイプの連続攪混機な

どを使用して行えばよい。この合成シリカの配合量はこの組成物の膨張係数を低くし、これに良好な熱放散性を付与するという見地からできるだけ多量とすることが、^{よいが}800^{重量部}部以上の充填はこの組成物の成形性をわるくするほか、その機械的特性を劣化させるおそれがあり、その50^{重量部}部以下の配合ではその効果が十分に達成されないので、これは有機樹脂100重量部に対し合成石英粉末50～800重量部、特に100～500重量部の範囲とすることがよい。

なお、この組成物には必要に応じ各種の添加剤、例えば1分子中にエポキシ基等の有機基と水酸基等の加水分解性の原子もしくは基とを有するけい素化合物を添加配合してもよい。この化合物は一般にカーボンファンクショナルシランまたはシロキサンと称されているものである。該加水分解性の原子もしくは基としてはアルコキシ基、アロコキシ基等をはじめとし種々のものを対象とするこ

とができるが、本発明においてはアルコキシ基、特にメトキシ基が好適とされ、また水酸基も同様に好ましい基とされる。

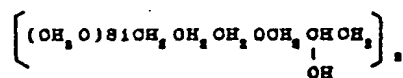
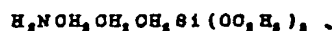
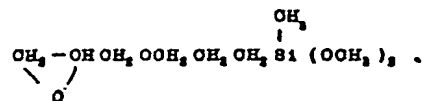
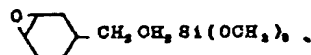
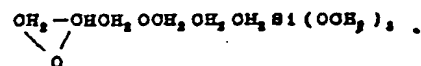
この任意成分であるけい素化合物については、封止用樹脂組成物を構成する主成分がシリコーン-エポキシ樹脂である場合には該化合物の一方はエポキシ基がよく、それがポリフェニレンサルファイド樹脂である場合にはエポキシ基とアミノ基とのアダクトがよい。

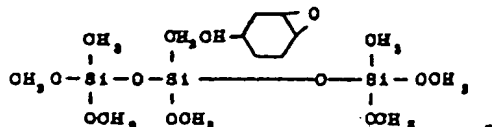
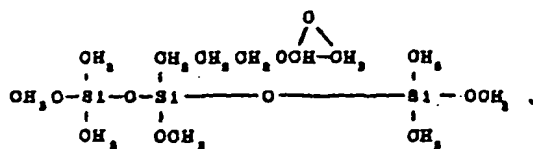
前述したような方法により得られる合成シリカはモノアルキルシランの加水分解物であるゲルの単離乾燥によるもの以外はいずれも表面活性に乏しく、かつ親水性を有し容易に水に濡れるのであるが、この任意成分を添加することにより、熱硬化または熱可塑性樹脂と合成シリカとの結合力が増し、さらに任意成分によつて合成シリカを疎水化させる効果を付与することができる。

したがって、該けい素化合物は、その分子中に

カーボンファンクショナル基以外にメチル基、エチル基、プロピル基等の有機基を有するものがコンパウンドの耐水性を改善する上からとくに好ましい。

このようなけい素化合物として下記に示すような化合物をあげることができる。





このけい素化合物は、前記した樹脂100重量部に対して10重量部以下、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは0.5~3重量部の範囲とされる。これはたとえ添加使用しても0.1重量部未満ではその効果を期待することが難しく、逆に10重量部以上では増量効果が得られないばかりか合成シリカの表面に吸着されない余剰成分に起因して成形性、物性に悪影響がみられるようになるからである。

実施例1

(合成シリカの製造)

102~103℃で蒸留精製したメチルトリメトキシシラン(沸点102~103℃/760 mmHg) $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 100部をイオン交換水200部と酢酸20部との混合液に溶解させたのち、50℃で3時間加水分解させて塊状のメチルポリシロキサンとした。つぎこれを粉砕して平均粒径100μ以下の粉体としてからるつばに入れ、400℃、600℃、800℃、1000℃、1200℃で各2時間加熱処理したところ、このものはそのメチル基がこの酸化されてメチル基を全く含有しない白色の合成シリカが得られた(合成シリカA)。

ついで、この合成シリカの純度をしらべたところ、このクラン、トリウムなどの含有量は痕跡程度であり、Na、Kの量は数ppm以下、Clイオンは10ppmであつた。

補綴剤、特開昭58-151318(7)

さらに着色剤、増粘剤を添加してもよいし、これにはさらにその流動性を損なわない範囲で各種の増粘剤を添加し、例えば増粘剤シリカ、増粘剤アルミナ、増粘剤酸化チタンの少量を加えてもよいが、これらについてはその純度を十分に吟味し、放射線元素がこれらの添加によつてもたらされないようにすることが必要とされる。

上記した本発明の樹脂組成物は、配合後適宜の形状に成形されるが、これによる電子部品の封止は従来公知の注形成形、射出成形、圧縮成形、トランスファー成形のいずれでも行うことができ、これによればα線の放出によるソフトエラーの発生が全くない樹脂封止された電子部品を容易に得ることができるという効果が与えられる。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中における部はいずれも重量部を示したものである。

(封止用組成物の製造)

- 1) クレゾールノボラック・エポキシ樹脂52.5部、フェノールノボラック樹脂30.4部、クレゾールノボラック・臭素化エポキシ樹脂12.5部からなるエポキシ樹脂組成物K、上記で得た合成シリカA25.0部、三酸化アンチモン5部、5-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5部、カルナウバワックス5部、カーボンブラック5部および硬化促進剤としてのトリフェニルホスフィン4.5部を添加して熱二本ロールで十分に混練りし、粉砕して電子部品封止用樹脂組成物-1を得た。
- 2) 有機基/81原子=105、メチル基/フェニル基=1.2、けい素原子に結合した水酸基が4.5であるフェニルメチルポリシロキサン100部K、上記で得た合成シリカA25.0部、離型剤としてのステアリン酸カルシウム0.5部、硬化剤として炭酸鉛0.8部および安息

香酸15部を配合し、これらを熱二本ロールで
薄練りしてから粉砕して電子部品封止用樹脂組
成物-Iを得た。

- 3) ポリフェニレンサルファイド樹脂100部に、
上記で得た合成シリカ A 200部と3-グリ
シドキシプロピルメトキシシラン5部とを混合
したのち、押出機を用いてペレット化して電子
部品封止用樹脂組成物-IIを作った。

なお、この組成物について、高化式フロー
メーターを用いて310℃で、ダイス径1mm×
10mm、荷重10gで見かけの溶融粘度を測定
したところ、これは500ポイズであつた。

- 4) 上記の電子部品封止用樹脂組成物-Iにおけ
る合成シリカ Aの代わりに、現在市販の電子
部品封止用樹脂組成物に充填剤として使われて
いる天然珪石を溶融して作った溶融シリカB D
-8(ダフモリ社製・商品名)を用いて同様に
処理して電子部品封止用樹脂組成物-IVを作つ

た。

(電子部品封止用樹脂組成物の特性評価)

上記で得た電子部品封止用樹脂組成物-I~IV
についてそのウラン、トリウム含有量、α線強度、
流動性、曲げ強度および体積抵抗率を測定したと
ころ、下表のとおり結果が得られ、組成物-I
~IVはそのα線強度が組成物-IVにくらべて格段
に少なく、諸物性についても特に問題点のないこ
とが確認された。

試料 番号	I	II	III	IV*
ウラン、トリウム 含有量(ppb)	0.6	0.5	0.6	500
α線強度 ($\alpha \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	0.0001 以下	0.0001 以下	0.0001 以下	0.07
スベイル・フロ- (インチ)	3.0	3.5	-	3.0
曲げ強度 (kg/cm^2)	1.4	7	8	1.4
体積抵抗率(150℃) ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1×10^{12}	1×10^{14}	1×10^{13}	1×10^{12}

*対照例

実施例2

66~67℃で蒸留精製したメチルトリクロロ
シラン(CH_3SiCl_3)(沸点60~67℃/760
mmHg)80部と70~71℃で蒸留精製したジ
メチルジクロロシラン[(CH_3)₂ SiCl_2](沸点
70~71℃/760mmHg)20部との混合物
を、40~50℃に加熱した35%塩酸水に1時
間かけて滴下したのち、さらに1時間この温度に
保つて共加水分解を行なわせた。反応終了後、こ
れを通過し水洗して中性化して得た沈降物を乾燥
したところ、平均粒子径が100μm以下の粉末
が得られた。

つぎに、この粉末をろつばに入れ、450℃、
600℃、1000℃、1200℃で各2時間隔
加熱したところ、この粉末はそのメチル基が酸化
されてなくなり、白色のシリカ粉末となり(合成
シリカB)。これについてその純度をくらべた
ところ、このもののウラン、トリウム含有量は0.7

ppbであり、そのNa、K含有量は8ppm以下、
Clイオン含有量は10ppmであつた。

ついで、この合成シリカBを前例における電子
部品封止用樹脂組成物-Iにおいて使用した合成
シリカの代わりに使用し、同様に処理して半導体
素子封止用樹脂組成物-Vを作り、これについて
その物性をしらべたところ、このものはα線強度
0.0001以下、スベイル・フロ-2.8インチ、
曲げ強度1.4 kg/cm^2 、体積抵抗率 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$
の値を示した。

実施例3

実施例2で得た合成シリカ粉末20部を、1,3-
-ビス(γ-アミノフェニル)エタノール-2-ナ
トラメチルジシロキサンとベンゾフェノンテトラカ
ルボン酸二無水物との反応生成物であるシリコー
ン-ポリアミン酸前駆体のN-メチルピロリドン
溶液(不揮発分20%)500部に混合して被覆
材料を作り、これでガラスフライド表面に厚さ

50±10 μmの塗膜を形成させたのち、100℃、150℃、250℃で各2時間加熱し、ついで550℃で30分間、加熱することによってこの塗膜を硬化させた。

つぎに、この硬化塗膜のクラン、トリウム含有量をしらべたところ、これは0.02 ppb以下であり、そのα線放出量は0.0001 cpm以下であつた。

実施例4

(合成シリカの製造)

下記のような方法で4種類の合成シリカを合成した。

反応容器に、15%塩酸水溶液を仕込み、 (CH_3SiCl_3) に對して4倍量)、これに CH_3SiCl_3 をかく拌しながら徐々に滴下した。滴下終了後60℃で1時間かく拌を続行した。ここで生成したゲル状物をイリウム交換した80℃の温水で繰り返し洗浄し弱酸性とした。つ

いでゲル状物を150℃で乾燥し水分を除去し、これをろつばに入れ電気炉中で10時間加熱(最終加熱温度1200℃)したところ、白色粉末状の合成シリカが得られた(合成シリカC)。

上記と同じ反応容器に、10%塩酸水溶液を仕込み(混合シリカに對して5倍量)、これに $Si(OC_2H_5)_4$ と $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ との1:1混合物を徐々に滴下したのち、上記合成シリカCの合成と同様に処理し、ついで6時間加熱したところ平均粒子径が4.5 μmの白色粉末状の合成シリカが得られた(合成シリカD)。

上記と同じ反応容器に、15% $Ca(OH)_2$ 水溶液を仕込み(シロキサンに對して4倍量)、これに $(CH_3SiO_{1.5})_n$ で示されるポリシロキサン(末端基は $-OC_2H_5$ であり、nが3~5の混合物)を徐々に滴下した(内温5℃以下に保持)のち、上記合成シリカCの合成と同様に処理し、ついで16時間加熱したところ、平均粒径17 μmの粉

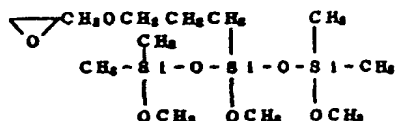
末状の合成シリカが得られた(合成シリカE)。

	合成シリカC	合成シリカD	合成シリカE	市販品シリカ*
クラン含有量(ppb)	0.11	0.09	0.15	650
塩素イオン含有量(ppm)	10	5	6	6

*対照品

(封止用組成物の製造)

クレゾールノボラックエポキシ樹脂(商品名EON-102、チバガイギー社製)100部、フェノールノボラック樹脂60部、前記で合成した合成シリカC~E 350部、



(エポキシ基含有シロキサン)2部、

カルナウバワックス19部、2-メチルイミダゾール12部からなる配合物を加熱ロールにて10

分間風練後シート状でとり出し、ついで粉砕し封止用組成物を調製した。

他方、比較の目的で合成シリカの代わりに市販品シリカ(天然珪石を熔融したもの)を同量使用し、またエポキシ基含有シロキサンの代わりに3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(商品名KBM-403、信越化学社製)を同量使用したほかは前記と同じ組成からなるものを同様に処理し封止用組成物を得た。

上記で得た封止用組成物について、トランスファー成形機を使用し175℃で2分間を要して成形後180℃で4hrポストキュアを行った。

ここで得た成形品についての強度および体積抵抗率を調べたところ、下記の表に示すような結果が得られた。

試料名		V (合成シリカ C使用)	W (合成シリカ D使用)	X (合成シリカ E使用)	Y [*] (市販品シリ カ使用)
α線強度 ($\mu\text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)		0.0001 以下	0.0001 以下	0.0001 以下	0.06
体積 抵抗率 ($\Omega\text{-cm}$)	初期	8×10^{16}	4×10^{16}	2×10^{16}	8×10^{16}
	PCT 24hr後	5×10^{16}	7×10^{16}	2×10^{16}	2×10^{16}

※ 対照例

PCT: 120°C, 2kg/cm², 水蒸気中K24

時間放置

第1頁の続き

⑦発明者 栗山収

安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコン電
子材料技術研究所内

⑧発明者 小玉家弘

安中市磯部2丁目13番1号信越
化学工業株式会社シリコン電
子材料技術研究所内

手続補正書

3.30

昭和57年 月

特許庁長官 島田 善 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第29882号

2. 発明の名称

合成シリカおよびこれを含有してなる電子部品封止用
樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (206) 信越化学工業株式会社

4. 代理人

住 所 〒103 東京都中央区日本橋本町4丁目9番地
本所ビル (電話東京 03) 6634, 6635

氏 名 島田 山 本 亮 一

5. 日付

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」

7. 補正の内容

1) 第18頁下から2行の「N-メチルピロリドン」
を「酸化ソーダ」と補正する。2) 第21頁8行の「---である場合にはエポキシ
基と ---」を「---である場合にはアミノ基ある
いはエポキシ基と ---」と補正する。3) 第28頁の表の1~3行の記載を下記のように
補正する。

試料名	I	II	III	IV [*]
ウラン、トリウム 含有量 (ppb)	0.6	0.5	0.6	50
α線強度 ($\mu\text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	0.0005 以下	0.0005 以下	0.0005 以下	0.05

4) 第33頁の表中、市販品シリカ^{*}の列でウラン含
有量 (ppb) の行の「650」を「65」と補正す
る。

5) 第35頁の表の2行の記載を下記のように補正す

3.

「

α 線強度 ($\alpha \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.0005 以下	0.0005 以下	0.0005 以下	0.06
--	--------------	--------------	--------------	------

」

以 上